

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-238149

(43)Date of publication of application : 12.09.1995

(51)Int.Cl.

C08G 61/12

C08G 73/00

H01B 1/12

(21)Application number : 05-327418

(71)Applicant : KOREA RES INST OF CHEM
TECHNOL JURIDICAL FOUND

(22)Date of filing : 24.12.1993

(72)Inventor : LEE SEO-BONG
LEE CHANG-JIN

(30)Priority

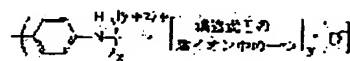
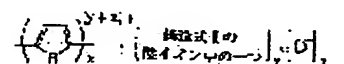
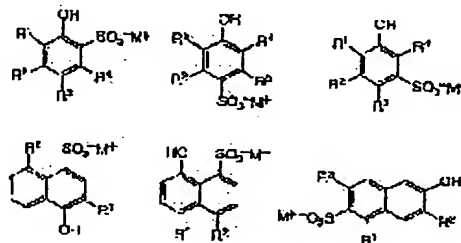
Priority number : 93 9319028 Priority date : 20.09.1993 Priority country : KR

(54) CONDUCTIVE HIGH-MOLECULAR COMPOUND IMPROVED IN TEMPERATURE CHARACTERISTICS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a conductive high-molecular compd. which has improved heat stability and shows only a slight change in electrical conductivity in a high temperature range and a good conductivity at a high temperature by using a specific anion as a dopant in synthesizing the same.

CONSTITUTION: An anion of a hydroxyarylsulfonate represented by formula I is used for producing the objective conductive high-molecular compd. represented by formula II. In the compd. of formula II, at least one kind of anion of formula I is present as a dopant, together with another kind of anion, the amt. of anion of formula I being 0.1-50%. In the formulas, M⁺ is Na⁺, K⁺ or (C₂H₅)₄N⁺; R¹ to R⁴ are each methyl, ethyl, isopropyl, t-butyl, octyl or dodecyl; R is NH or S; D is BF₄⁻, PF₆⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, AsF₆⁻, SO₄⁻² or the like; y/x is 0.1-50%; and z/x is 0-30%.



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.12.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2546617

[Date of registration] 08.08.1996

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2546617号

(45) 発行日 平成 8 年(1996)10月23日

(24) 登録日 平成 8 年(1996) 8 月 8 日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 61/12	N L J		C 0 8 G 61/12	N L J
73/00	N T B		73/00	N T B
H 0 1 B 1/12			H 0 1 B 1/12	E
				G

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-327418

(22) 出願日 平成 5 年(1993)12月24日

(65) 公開番号 特開平7-238149

(43) 公開日 平成 7 年(1995) 9 月12日

(31) 優先権主張番号 1 9 9 3 - 1 9 0 2 8

(32) 優先日 1993年 9 月20日

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(73) 特許権者 594007788

コリア・リサーチ・インスティテュー
ト・オブ・ケミカル・テクノロジー (ジ
ュリディカル・ファウンデーション)
KOREA RESEARCH INS
TITUTE OF CHEMICAL
TECHNOLOGY (JURIDI
CAL FOUNDATION)
大韓民国デジョンシ、ユソング、ジャン
ドン100番

(72) 発明者 シュボン・リー

大韓民国デジョンシ、ユソング、ドリョ
ンドン383-12番

(74) 代理人 弁理士 青山 稔 (外 1 名)

審査官 佐藤 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 温度特性の向上された導電性高分子化合物

□

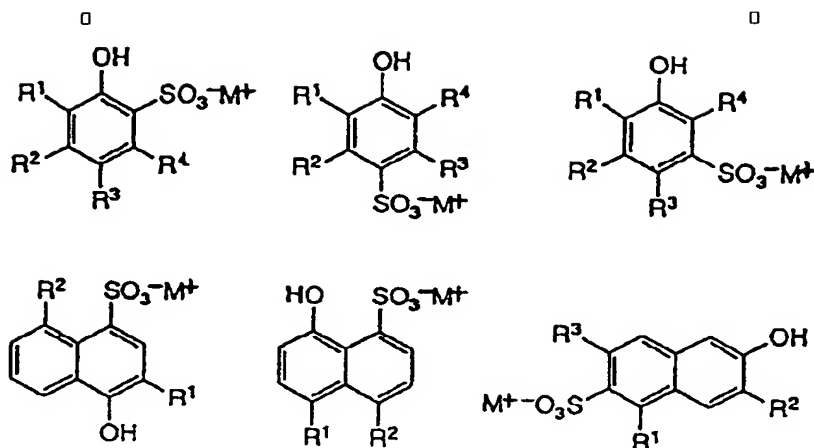
□

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の構造式 (I) の陰イオン中の一つ
および他の陰イオンがドーパントとして共に存在し、構
造式 (I) の陰イオンが 0.1 % ~ 5.0 % 混入されている

ことを特徴とする温度特性が向上された下記の構造式
(II) に示される導電性高分子化合物：

【化 1】

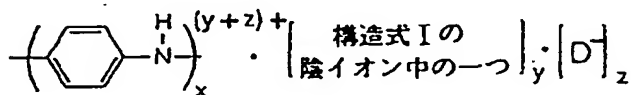
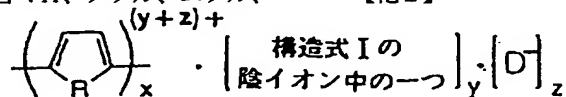


(I)

(上記式の中で、M⁺はNa⁺、K⁺、(C₂H₅)₄N⁺または(C₄H₉)₄N⁺であり、R¹、R²、R³およびR⁴は相互同一または相違するもので、各々H、メチル、エチル、

イソプロピル、t-ブチル、オクチル、ドデシル基の中で一つである。)

【化2】



(II)

(上記式の中で、RはNHまたはSであり、DはB F₄⁻、P F₆⁻、C l⁻、B r⁻、I⁻、A s F₆⁻²、S O₄⁻²、p-トルエンスルホネート、1-ナフタレンスルホネート、2-ナフタレンスルホネートの中の一つまたは複数個であり、ここでxに対するyの比率は0.1%~50%であり、zの比率は0%~30%である。)

【請求項2】 上記の導電性高分子化合物がポリピロール、ポリアニリンまたはポリチオフェンであることを特徴とする請求項1に記載の導電性高分子化合物。

【請求項3】 上記の他の陰イオンがハロゲン、パースルフェート、ベンゼンスルホネート、トルエンスルホネートおよびナフタレンスルホネートからなる群から選ばれた一つまたは複数個であることを特徴とする請求項1に記載の導電性高分子化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は温度特性の向上された導電性高分子化合物に関するもので、より詳しくは導電性高分子化合物に、ヒドロキシル基で置換されているアリールスルホネートをドーパント (dopant) として使用する

ることにより熱的特性の向上された導電性高分子化合物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 最近、導電性高分子化合物に関する研究が爆発的に行われており、これの応用に対する研究も他方面で進行されている。導電性高分子化合物が広く使われるためには導電性高分子化合物のもっているいろいろな物性の解決が先行されるべきであるが、物性の改良のため最も多く使用される方法の中で一つは導電性高分子化合物の製造時に他のドーパントを使用することである。一例として、ポリピロールの場合に使用されるドーパントが異なることによって、その電気伝導度および力学的性質が大きく変わるという事実はすでに発表されている (モル・クリスト・リク・クリスト (Mol. Cryst. Liq. Cryst.) 83,1297(1983))。

【0003】 使われたドーパントが、製造された導電性高分子化合物の熱的性質に及ぶ影響は公知である。即ち、使用されるドーパントがパークロレートの場合、200℃辺りで約10%くらいの熱分解が起こり、400℃まで加熱した場合、約35%の熱分解が起こることが

□

□

発表されている（ジェイ・アプル・ポリム・サイ（J. Appl. Polym. Sci.）, 43,573(1991)）。また、温度によるポリピロールの電気伝導度の変化に対しては125℃でパークロレートの場合、15時間後には半分にその伝導度が減少し、トルエンスルホネートの場合、約40%が減少することが知られている（マクロモレキュールズ（Macromolecules）, 19, 824(1986)）。しかし、導電性高分子化合物の熱的性質を向上させるための研究は大変微々であった。

【0004】

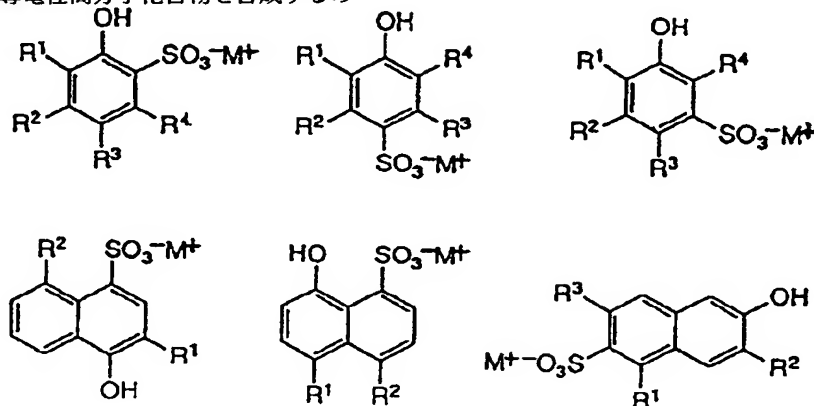
【発明が解決しようとする課題】一般的に、導電性高分子化合物の応用のためには高い温度でもその物性が変わらなくて維持されることが必要である。通常の高分子化合物では高分子化合物の熱的安定性を増加させるため、酸化防止剤を添加するが、導電性高分子化合物の製造時には酸化反応により導電性高分子化合物を合成するの

で、このような酸化防止剤を使用することは大変難しいことで、また、一旦生成された導電性高分子化合物を酸化防止剤と混ぜるのはもっと難しい。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは酸化防止剤として使用される物質と類似する構造を持ち、また、スルホン化されているので、ドーパントとしても作用することができる下記の構造式（I）に示されるヒドロキシアリールスルホネートの陰イオンを導電性高分子化合物の製造時に使用する場合、かかる陰イオンなどが容易に導電性高分子化合物に混入され、ドーパントとして作用する下記の構造式（II）に示される導電性高分子化合物はその物性が高い温度でもよく維持されるとの事実に着目し、本発明を完成した。

【化3】

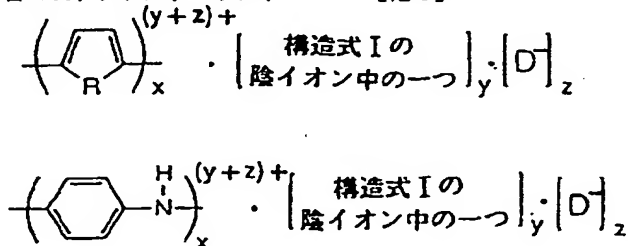


(I)

（上記式の中で、 M^+ は Na^+ 、 K^+ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ または $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は相互同一または相違するもので、各々H、メチル、エチル、

イソプロピル、t-ブチル、オクチル、ドデシル基の中で一つである。）

【化4】



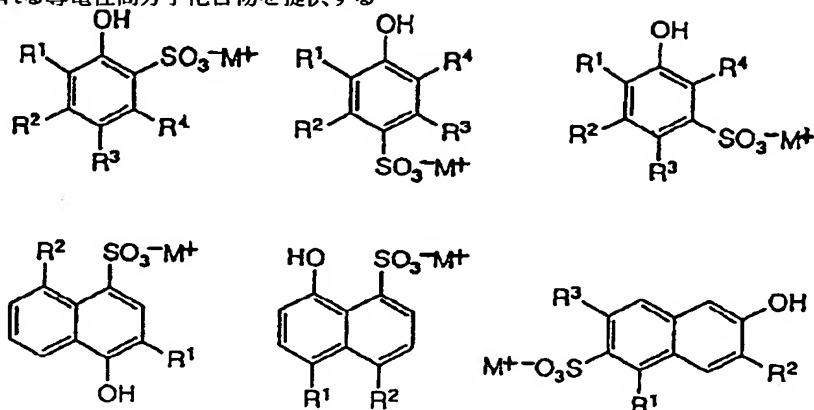
(II)

（上記式の中で、 R はNHまたはSであり、 D はB、 F_4^- 、 PF_6^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 AsF_6^{2-} 、 SO_4^{2-} 、p-トルエンスルホネート、1-ナフタレンスルホネート、2-ナフタレンスルホネートの中で一つまたは複数

個であり、ここでxに対するyの比率は0.1%～50%であり、zの比率は0%～30%である。）

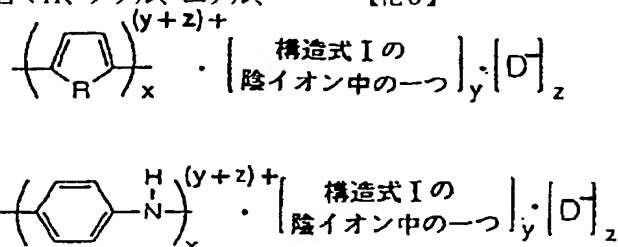
【0006】本発明は、下記の構造式（I）の陰イオン中の一つと他の陰イオンがドーパントとして共に存在

【化5】



イソプロピル、*t*-ブチル、オクチル、ドデシル基の中で一つである。)

【化.6】



トは芳香族スルホン酸塩とフェノール誘導体基を全部含んでいるので、その物性が違うドーパントを持っている導電性高分子化合物より優秀である。また、本発明においてドーパントとして存在する他の陰イオンとしてはハロゲン、パースルフェート、ベンゼンスルホネート、トルエンスルホネートおよびナフタレンスルホネートからなる群の中で、一つまたは複数個を選択して使われる。

【0008】導電性高分子化合物の一般製法は、大きく化学重合法および、電気重合法に分けられる。化学重合法では、モノマーと酸化剤とを共に溶かして酸化重合させるが、他の陰イオンが存在しない場合には酸化剤が還元されながら生成される陰イオンがドーパントで使われて導電性高分子化合物を形成する。もし、溶液に他の陰イオンが共存する場合には、各陰イオンがドーパントとして使われるのは、各々の反応性に比例する。トルエンスルホネートのような陰イオンはパークロレートとかハロゲン陰イオンなどよりもっとドーパントとして導電性

【0007】以下、本発明をより詳しく説明すれば、次のとおりである。上記の構造式(1)の陰イオンなどは、商用的に入手できるフェノール誘導体を濃硫酸の中で反応させ、塩基を使ってその反応物を中和し、ヒドロキシアリールスルホネート塩を製造して使われる。一般的に、ポリピロールのような導電性高分子化合物の場合、トルエンスルホネートやナフタレンスルホネートをドーパントとして使用する時、最も安定するといわれているので(シンズ・メット (Synth. Met.), 41,1133(1991); シンズ・メット (Synth. Met.), 58,367(1993))、本発明に使われるヒドロキシアリールスルホネー

0

00

高分子化合物とよく混合される。本発明で上記の構造式 (I) の陰イオンはトルエンスルホネートと比べてみる場合、ドーパントとしての反応性がほとんど類似することが示された。

【0009】即ち、構造式 (I) の陰イオンとモノマーと適切に混合した溶液をアンモニウムパーサルフェートまたは塩化第二鉄のような酸化剤を用いて反応させた場合、生成された導電性高分子化合物には主に構造式

(I) の陰イオンがドーパントとして混入されたことが F T - I R と元素分析の結果から確認された。また、構造式 (I) の陰イオンなどとトルエンスルホネートを同じ比率で溶かした溶液でモノマーを重合させた場合、トルエンスルホネートと構造式 (I) の陰イオンがほとんど同じ比率で導電性高分子化合物のドーパントとして使用されたことが分かった。

この場合、モノマーとしてはピロール、アニリン、チオフェンを使用でき、酸化剤としてはアンモニウムパーサルフェート、過塩素酸第二鉄、過塩化第二鉄、過酸化水素、酸素および塩化銅などを使うことができ、特にアンモニウムパーサルフェート、過塩素酸第二鉄、過塩化第二鉄を酸化剤として使用することが好ましい。

【0010】電気重合法では、モノマーを電解質溶液に溶かして電圧を印加して導電性高分子化合物を製造するもので、この場合ドーパントとしては溶液に存在する電解質塩の陰イオンが導電性高分子化合物に混入される。

この場合、二種以上の陰イオンが共存する場合には各々のドーパントとしての反応性に比例して導電性高分子化合物と混合される。化学重合の時と同じく、上記構造式

(I) の陰イオンなどはトルエンスルホネートと類似する反応性によりドーパントとして導電性高分子化合物に混入される。電気重合においてはピロールとアニリンが最も優秀な重合の結果を示した。

【0011】ベンゼンスルホネートと p-クレゾールスルホネートをドーパントとして使用するポリピロールの熱分解特性分析の結果を図2と図3に夫々示す。この結果により分かるように、図2のポリピロール-ベンゼンスルホネートは200℃辺りですでに約18%くらいの熱分解が起こり、490℃まで加熱すれば、45%位の熱分解が起こる反面、図3のポリピロール-p-クレゾールスルホネートは190℃まで2%未満の熱分解が起こり、495℃まで加熱する場合30%位の熱分解だけ起こることが分かる。また、図4ではポリピロール-ジメチルフェノールスルホネートの熱分解特性がポリピロール-ベンゼンスルホネートより優秀であることを示している。125℃で各導電性高分子化合物の伝導度の変化を時間に従って測定して図5に示す。図5に示されたようにポリピロール-p-クレゾールスルホネートの電気伝導度の変化がポリピロール-トルエンスルホネートより大変少なくて本発明による導電性高分子化合物が従来発明によるものより温度による伝導度の変化の少ない

ことが分かる。高分子化合物の分子量は、通常1000～50000、好ましくは1000～25000である。

【0012】以下、本発明を下記の実施例に基づいて、より詳しく説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限られない。次の実施例で、電解質溶液は0.05M～2Mの濃度で利用できる。

【0013】実施例1

0.1Mピロールと0.1M p-クレゾールスルホネートを溶かした水溶液(100ml)に0.1Mのアンモニウムパーサルフェート水溶液(150ml)を0℃で添加した。この溶液を約4時間攪拌させた後、生成された黒い沈殿物を濾過器で濾過させた後、真空乾燥した。このように製造されたポリピロール-p-クレゾールスルホネートの黒い粉末は空气中で安定的であり、圧縮して製作したペレットの電気伝導度は約0.06S/cmであった。

【0014】実施例2

実施例1と同一方法で実施するが、ピロールの代わりに0.1Mアニリンの塩酸塩を使用してアニリン-p-クレゾールスルホネートを製造した。生成された粉末を圧縮して製造したペレットの電気伝導度は0.03S/cmであり、この物質は約2～3%の塩素イオンと約20%のクレゾールスルホネートをドーパントとして含有することが元素分析により測定された。

【0015】実施例3

実施例1のような方法で実施するが、ピロールの代わりに0.1Mチオフェンを使用し、溶媒としてメタノールを使用してポリチオフェンを製造した。生成された赤褐色の粉末を圧縮して制作されたペレットの電気伝導度は 5×10^{-3} S/cmであった。

【0016】実施例4

0.1ピロールと0.1M p-クレゾールスルホネートの水溶液にステンレススチール動作電極およびステンレス網の負電極を使用してポリピロール-p-クレゾールスルホネート(PPy-PCS)を定電流方式により製造した。使用された電流密度は1mA/cm²であり、時間は2時間であった。生成されたポリピロールフィルムを電極から分離し、電気伝導度を測定した結果、73S/cmであった。この物質のFT-IRを図1に示す。製造されたフィルムを純水で洗浄してから真空乾燥した後、熱分解特性と125℃で時間に従う電気伝導度の変化を測定した。その結果を図3および図5に各々示す。

【0017】比較例1

実施例4のような条件で実施するが、電解質塩として0.1Mベンゼンスルホネートを使ってポリピロール-ベンゼンスルホネート(PPy-BS)を製造した。製造されたフィルムを純水で洗浄してから真空乾燥した後、熱分解特性を分析した。その結果を図2に示す。

【0018】比較例2

00

00

実施例4のような条件で実施するが、電解質塩として0.1Mトルエンスルホネートを使ってポリピロール-トルエンスルホネート(PPy-OTS)を製造した。製造されたフィルムを純水で洗浄してから真空乾燥した後、125℃で時間に従う電気伝導度の変化を測定した。その結果を図5に示す。

【0019】比較例3

実施例4のような条件で実施するが、電解質塩として0.1Mナフタレンスルホネートを使ってポリピロール-ナフタレンスルホネート(PPy-NaS)を製造した。製造されたフィルムを純水で洗浄してから真空乾燥した後、125℃で時間に従う電気伝導度の変化を測定した。その結果を図5に示す。

【0020】実施例5

実施例4のような方法により実施するが、0.1Mp-クレゾールスルホネートの代わりに0.1Mジメチルフェノールスルホネートを使ってポリピロール-ジメチルフェノールスルホネート(PPy-DMPs)を製造した。この電気伝導度は28S/cmであった。製造されたフィルムを純水で洗浄してから真空乾燥した後、熱分解特性と125℃で時間に従う電気伝導度の変化を測定した。その結果を図4および図5に各々示す。

【0021】実施例6

実施例4のような方法により実施するが、0.1Mp-クレゾールスルホネートの代わりに0.1M6-ヒドロキシナフタレンスルホネートを使って、ポリピロール-6-ヒドロキシナフタレンスルホネートを製造した。この化合物の電気伝導度は57S/cmであった。

【0022】実施例7

実施例4のような方法により実施するが、ピロールの代わりに0.1MAニリンを使って重合し、1mA/cm²の電流密度で定電流方式によりポリアニリン-p-クレゾールスルホネートを製造した。生成されたフィルムの電気伝導度は62S/cmであり、元素分析の結果、塩素イオンは1%未満であることが示された。

【0023】実施例8

実施例5のような方法により実施するが、ピロールの代わりに0.1MAニリンを使って重合し、1mA/cm²の電流密度で定電流方式によりポリアニリンを製造した。生成されたフィルムの電気伝導度は30S/cmであり、元素分析の結果、塩素イオンは1%未満であることが示された。

【0024】実施例9

実施例6のような方法により実施するが、ピロールの代わりに0.1MAニリンを使って重合し、1mA/cm²の電流密度で定電流方式によりポリアニリンを製造した。

生成されたフィルムの電気伝導度は55S/cmであり、元素分析の結果、塩素イオンは1%未満であることが示された。

【0025】実施例10

実施例4のような方法により実施するが、電解質として0.1Mp-クレゾールスルホネートと0.1Mトルエンスルホネートを共に使用してポリピロールを製造した。元素分析の結果、ドーパントはトルエンスルホネートとp-クレゾールスルホネートが殆ど同一量で混ざっていることが分かった。この化合物の電気伝導度は60S/cmであった。

【0026】実施例11

実施例5のような方法により実施するが、電解質として0.1Mトルエンスルホネートを共に使用し、ポリピロールを製造した。元素分析の結果、ドーパントはトルエンスルホネートとジメチルフェノールスルホネートが殆ど同一量で混ざっていることが分かった。この化合物の電気伝導度は44S/cmであった。

【0027】実施例12

実施例6のような方法により実施するが、電解質として0.1M6-ヒドロキシナフタレンスルホネートと0.1Mトルエンスルホネートを共に使用してポリピロールを製造した。元素分析の結果、ドーパントはトルエンスルホネートと6-ヒドロキシナフタレンスルホネートが殆ど同一量で混ざっていることが分かった。この化合物の電気伝導度は68S/cmであった。

【0028】

【発明の効果】本発明により、構造式(I)の陰イオンをドーパントとして使用して導電性高分子化合物を合成することにより、従来の導電性高分子化合物に比べ、熱的安定性をもっと優秀であるのは勿論、高温で電気伝導度の変化が少なくなり、電気伝導度が良好である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例4で製造されたポリピロール-p-クレゾールスルホネートのFT-IRスペクトルである。

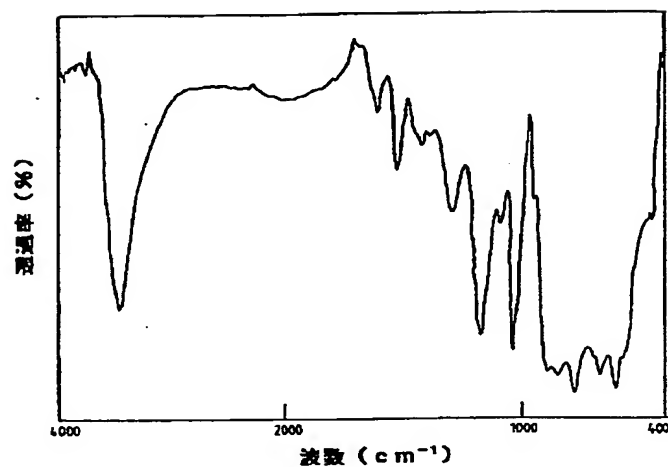
【図2】 比較例1で製造されたポリピロール-ベンゼンスルホネートの熱分解特性を示したグラフである。

【図3】 実施例4で製造されたポリピロール-p-クレゾールスルホネートの熱分解特性を示したグラフである。

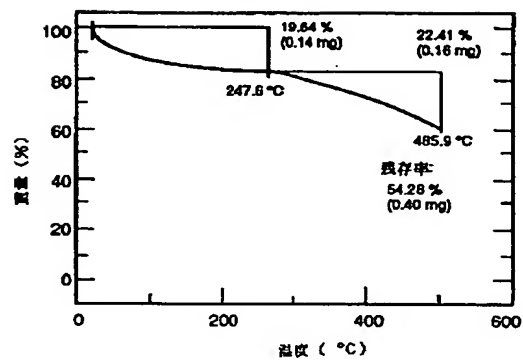
【図4】 実施例5で製造されたポリピロール-ジメチルフェノールスルホネートの熱分解特性を示したグラフである。

【図5】 実施例4、5と比較例2、3で製造されたポリピロールの125℃で時間に従う電気伝導度の変化を示したグラフである。

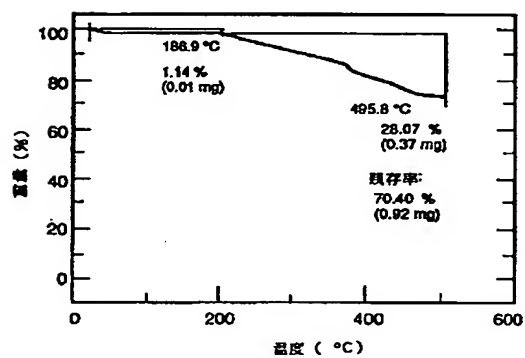
【図1】



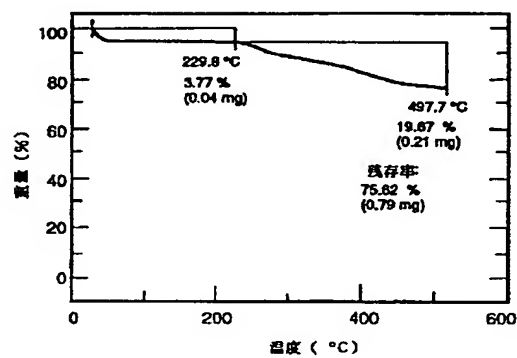
【図2】



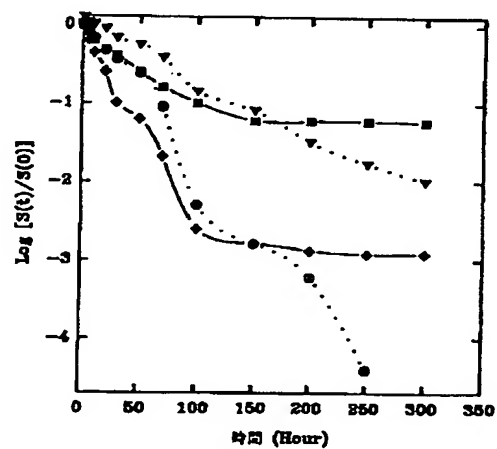
【図3】



【図4】



【図5】



- a) —■—: 実施例4 (PPy - PCS)
- b) —●—: 実施例5 (PPy - DMPS)
- c) -○-○-: 比較例2 (PPy - OTS)
- d) -▽-▽-: 比較例3 (PPy - NaS)

フロントページの続き

(72)発明者 チャンジン・リー
 大韓民国デジョンシ、スグ、ドマドン
 211番 キュンナム・アパートメント101
 -1008

(56)参考文献 特開 昭62-119237 (J P, A)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-238149

(43)公開日 平成7年(1995)9月12日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 61/12	N L J			
73/00	N T B			
H 0 1 B 1/12		E		
		G		

審査請求 有 請求項の数3 OL (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-327418

(22)出願日 平成5年(1993)12月24日

(31)優先権主張番号 1993-19028

(32)優先日 1993年9月20日

(33)優先権主張国 韓国 (KR)

(71)出願人 594007788

コリア・リサーチ・インスティテュート・
オブ・ケミカル・テクノロジー (ジュリデ
イカル・ファウンデーション)KOREA RESEARCH INST
TUTE OF CHEMICAL T
ECHNOLOGY (JURIDICAL
FOUNDATION)大韓民国デジョンシ、ユソング、ジャンド
ン100番

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

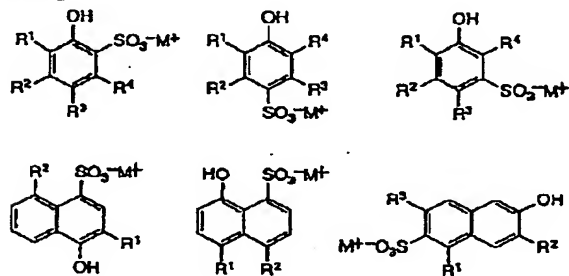
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 温度特性の向上された導電性高分子化合物

(57)【要約】

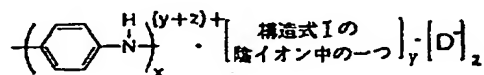
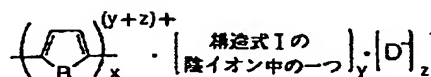
【構成】 構造式 (I) の陰イオン中の一つと他の陰イオンがドーパントとして共に存在し、構造式 (I) の陰イオンが0.1%~50%混入されていることを特徴とする温度特性が向上された構造式 (II) で示される導電性高分子化合物。

【化1】



(I)

【化2】

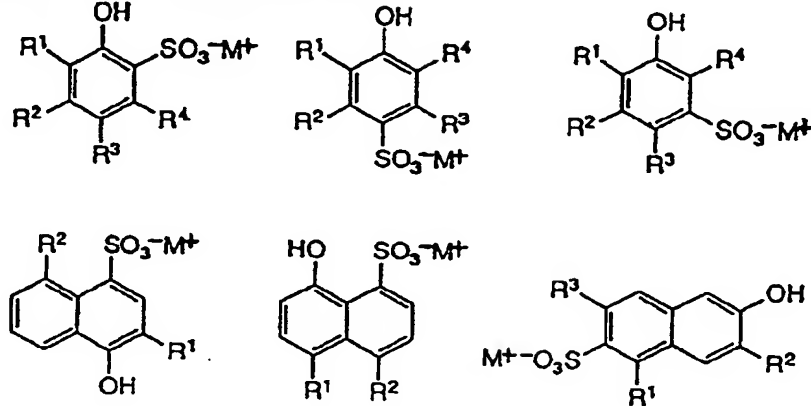


(II)

【効果】 熱的安定性および電気伝導度が良好である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の構造式 (I) の陰イオン中の一つおよび他の陰イオンがドーパントとして共に存在し、構造式 (I) の陰イオンが 0.1%~50% 混入されている



(I)

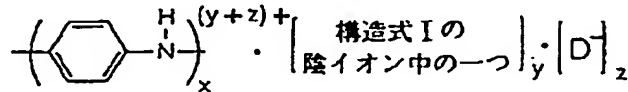
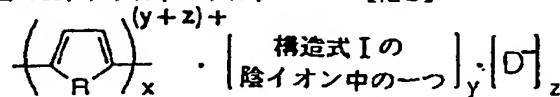
(上記式の中で、M⁺はNa⁺、K⁺、(C₂H₅)₄N⁺または(C₄H₉)₄N⁺であり、R¹、R²、R³およびR⁴は相互同一または相違するもので、各々H、メチル、エチル、

ことを特徴とする温度特性が向上された下記の構造式 (II) に示される導電性高分子化合物：

【化 1】

イソプロピル、t-ブチル、オクチル、ドデシル基の中で一つである。)

【化 2】



(II)

(上記式の中で、RはNHまたはSであり、DはBF₄⁻、PF₆⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、AsF₆⁻²、SO₄⁻²、p-トルエンスルホネート、1-ナフタレンスルホネート、2-ナフタレンスルホネートの中の一つまたは複数個であり、ここでxに対するyの比率は0.1%~50%であり、zの比率は0%~30%である。)

【請求項 2】 上記の導電性高分子化合物がポリピロール、ポリアニリンまたはポリチオフェンであることを特徴とする請求項 1 に記載の導電性高分子化合物。

【請求項 3】 上記の他の陰イオンがハロゲン、パースルフェート、ベンゼンスルホネート、トルエンスルホネートおよびナフタレンスルホネートからなる群から選ばれた一つまたは複数個であることを特徴とする請求項 1 に記載の導電性高分子化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は温度特性の向上された導電性高分子化合物に関するもので、より詳しくは導電性高分子化合物に、ヒドロキシル基で置換されているアリールスルホネートをドーパント (dopant) として使用することにより熱的特性の向上された導電性高分子化合物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 最近、導電性高分子化合物に関する研究が爆発的に行われており、これの応用に対する研究も他方面で進行されている。導電性高分子化合物が広く使われるためには導電性高分子化合物のもっているいろいろな物性の解決が先行されるべきであるが、物性の改良のため最も多く使用される方法の中で一つは導電性高分子化合物の製造時に他のドーパントを使用することである。一例として、ポリピロールの場合に使用されるドーパントが異なることによって、その電気伝導度および力

学的性質が大きく変わるという事実はすでに発表されている(モル・クリスト・リク・クリスト (Mol. Cryst. Liq. Cryst.) 83,1297(1983))。

【0003】使われたドーパントが、製造された導電性高分子化合物の熱的性質に及ぶ影響は公知である。即ち、使用されるドーパントがパークロレートの場合、200℃辺りで約10%くらいの熱分解が起こり、400℃まで加熱した場合、約35%の熱分解が起こることが発表されている(ジェイ・アプル・ポリム・サイ (J. Appl. Polym. Sci.), 43,573(1991))。また、温度によるポリピロールの電気伝導率の変化に対しては125℃でパークロレートの場合、15時間後には半分にその伝導度が減少し、トルエンスルホネートの場合、約40%が減少することが知られている(マクロモレキュールズ (Macromolecules), 19, 824(1986))。しかし、導電性高分子化合物の熱的性質を向上させるための研究は大変微々であった。

【0004】

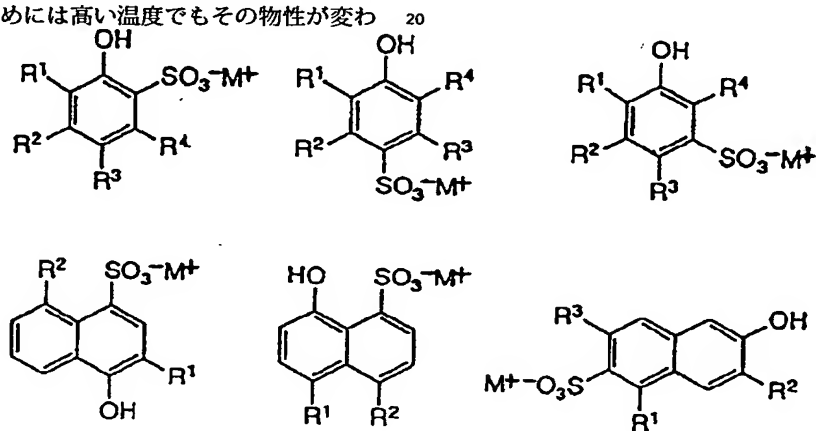
【発明が解決しようとする課題】一般的に、導電性高分子化合物の応用のためには高い温度でもその物性が変わ

らなくて維持されることが必要である。通常の高分子化合物では高分子化合物の熱的安定性を増加させるため、酸化防止剤を添加するが、導電性高分子化合物の製造時には酸化反応により導電性高分子化合物を合成するので、このような酸化防止剤を使用することは大変難しいことで、また、一旦生成された導電性高分子化合物を酸化防止剤と混ぜるのはもっと難しい。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは酸化防止剤として使用される物質と類似する構造を持ち、また、スルホン化されているので、ドーパントとしても作用することができる下記の構造式(I)に示されるヒドロキシアリールスルホネートの陰イオンを導電性高分子化合物の製造時に使用する場合、かかる陰イオンなどが容易に導電性高分子化合物に混入され、ドーパントとして作用する下記の構造式(II)に示される導電性高分子化合物はその物性が高い温度でもよく維持されとの事実に着目し、本発明を完成した。

【化3】

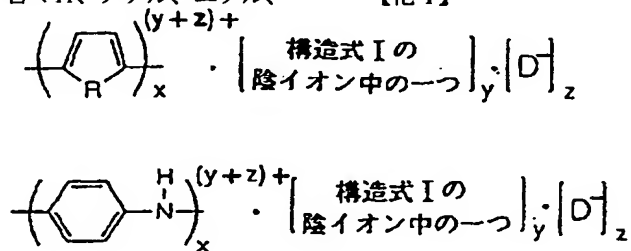


(I)

(上記式の中で、M⁺はNa⁺、K⁺、(C₂H₅)₄N⁺または(C₄H₉)₄N⁺であり、R¹、R²、R³およびR⁴は相互同一または相違するもので、各々H、メチル、エチル、

イソプロピル、t-ブチル、オクチル、ドデシル基の中で一つである。)

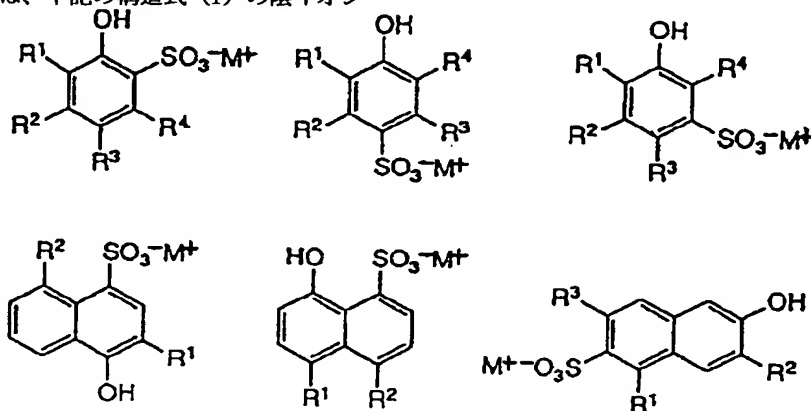
【化4】



(II)

(上記式の中で、RはNHまたはSであり、DはB
F₄⁻、PF₆⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、AsF₅⁻²、SO₄⁻²、
p-トルエンスルホネート、1-ナフタレンスルホネ-
ート、2-ナフタレンスルホネートの中で一つまたは複数
個であり、ここでxに対するyの比率は0.1%~50
%であり、zの比率は0%~30%である。)

【0006】本発明は、下記の構造式(I)の陰イオン

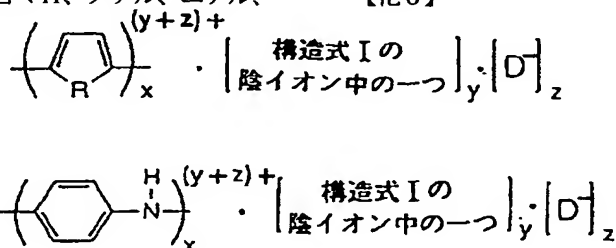


(I)

(上記式の中で、M⁺はNa⁺、K⁺、(C₂H₅)₄N⁺または
(C₄H₉)₄N⁺であり、R¹、R²、R³およびR⁴は相互
同一または相違するもので、各々H、メチル、エチル、

イソプロピル、t-ブチル、オクチル、ドデシル基の中
で一つである。)

【化6】



(II)

(上記式の中で、RはNHまたはSであり、DはB
F₄⁻、PF₆⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、AsF₅⁻²、SO₄⁻²、
p-トルエンスルホネート、1-ナフタレンスルホネ-
ート、2-ナフタレンスルホネートの中で一つまたは複数
個であり、ここでxに対するyの比率は0.1%~50
%であり、zの比率は0%~30%である。)

【0007】以下、本発明をより詳しく説明すれば、次
のとおりである。上記の構造式(I)の陰イオンなどは
商用に入手できるフェノール誘導体を濃硫酸の中で反
応させ、塩基を使ってその反応物を中和し、ヒドロキシ
アリールスルホネート塩を製造して使われる。一般的
に、ポリピロールのような導電性高分子化合物の場合、
トルエンスルホネートやナフタレンスルホネートをドー

パントとして使用する時、最も安定するといわれている
ので(シンズ・メット(Synth. Met.), 41,1133(199
1);シンズ・メット(Synth. Met.), 58,367(199
3))、本発明に使われるヒドロキシアリールスルホネ-
ートは芳香族スルホン酸塩とフェノール誘導体基を全部含
んでいるので、その物性が違うドーパントを持っている
導電性高分子化合物より優秀である。また、本発明にお
いてドーパントとして存在する他の陰イオンとしてはハ
ロゲン、パースルフェート、ベンゼンスルホネート、ト
ルエンスルホネートおよびナフタレンスルホネートから
なる群の中で、一つまたは複数個を選択して使われる。

【0008】導電性高分子化合物の一般製法は、大きく
化学重合法および、電気重合法に分けられる。化学重合

法では、モノマーと酸化剤とを共に溶かして酸化重合させるが、他の陰イオンが存在しない場合には酸化剤が還元されながら生成される陰イオンがドーパントで使われて導電性高分子化合物を形成する。もし、溶液に他の陰イオンが共存する場合には、各陰イオンがドーパントとして使われるのは、各々の反応性に比例する。トルエン

スルホネートのような陰イオンはパークロレートとかハロゲン陰イオンなどよりもっとドーパントとして導電性高分子化合物とよく混合される。本発明で上記の構造式

(I) の陰イオンはトルエンスルホネートと比べてみる場合、ドーパントとしての反応性がほとんど類似することが示された。

【0009】即ち、構造式 (I) の陰イオンとモノマーと適切に混合した溶液をアンモニウムパースルフェートまたは塩化第二鉄のような酸化剤を用いて反応させた場合、生成された導電性高分子化合物には主に構造式 (I) の陰イオンがドーパントとして混入されたことが F T - I R と元素分析の結果から確認された。また、構造式 (I) の陰イオンなどとトルエンスルホネートを同じ比率で溶かした溶液でモノマーを重合させた場合、トル

エンスルホネートと構造式 (I) の陰イオンがほとんど同じ比率で導電性高分子化合物のドーパントとして使用されたことが分かった。この場合、モノマーとしてはピロール、アニリン、チオフェンを使用でき、酸化剤としてはアンモニウムパースルフェート、過塩素酸第二鉄、過塩化第二鉄、過酸化水素、酸素および塩化銅などを使うことができ、特にアンモニウムパースルフェート、過塩素酸第二鉄、過塩化第二鉄を酸化剤として使用することが好ましい。

【0010】電気重合法では、モノマーを電解質溶液に溶かして電圧を印加して導電性高分子化合物を製造するもので、この場合ドーパントとしては溶液に存在する電解質塩の陰イオンが導電性高分子化合物に混入される。この場合、二種以上の陰イオンが共存する場合には各々のドーパントとしての反応性に比例して導電性高分子化合物と混合される。化学重合の時と同じく、上記構造式 (I) の陰イオンなどはトルエンスルホネートと類似する反応性によりドーパントとして導電性高分子化合物に混入される。電気重合においてはピロールとアニリンが最も優秀な重合の結果を示した。

【0011】ベンゼンスルホネートと p-クレゾールスルホネートをドーパントとして使用するポリピロールの熱分解特性分析の結果を図 2 と図 3 に夫々示す。この結果により分かるように、図 2 のポリピロール-ベンゼンスルホネートは 200℃ 辺りですでに約 18% くらいの熱分解が起こり、490℃ まで加熱すれば、45% 位の熱分解が起こる反面、図 3 のポリピロール-p-クレゾールスルホネートは 190℃ まで 2% 未満の熱分解が起こり、495℃ まで加熱する場合 30% 位の熱分解だけ起こることが分かる。また、図 4 ではポリピロール-ジ

メチルフェノールスルホネートの熱分解特性がポリピロール-ベンゼンスルホネートより優秀であることを示している。125℃ で各導電性高分子化合物の伝導度の変化を時間に従って測定して図 5 に示す。図 5 に示されたようにポリピロール-p-クレゾールスルホネートの電気伝導度の変化がポリピロール-トルエンスルホネートより大変少なくて本発明による導電性高分子化合物が従来発明によるものより温度による伝導度の変化の少ないことが分かる。高分子化合物の分子量は、通常 1000 ~ 50000、好ましくは 1000 ~ 25000 である。

【0012】以下、本発明を下記の実施例に基づいて、より詳しく説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限られない。次の実施例で、電解質溶液は 0.05M ~ 2M の濃度で使用できる。

【0013】実施例 1

0.1M ピロールと 0.1M p-クレゾールスルホネートを溶かした水溶液 (100ml) に 0.1M のアンモニウムパースルフェート水溶液 (150ml) を 0℃ で添加した。この溶液を約 4 時間攪拌させた後、生成された黒い沈殿物を濾過器で濾過させた後、真空乾燥した。このように製造されたポリピロール-p-クレゾールスルホネートの黒い粉末は空气中で安定的であり、圧縮して製作したペレットの電気伝導度は約 0.06 S/cm であった。

【0014】実施例 2

実施例 1 と同一方法で実施するが、ピロールの代わりに 0.1M アニリンの塩酸塩を使用してアニリン-p-クレゾールスルホネートを製造した。生成された粉末を圧縮して製造したペレットの電気伝導度は 0.03 S/cm であり、この物質は約 2 ~ 3% の塩素イオンと約 20% のクレゾールスルホネートをドーパントとして含有することが元素分析により測定された。

【0015】実施例 3

実施例 1 のような方法で実施するが、ピロールの代わりに 0.1M チオフェンを使用し、溶媒としてメタノールを使用してポリチオフェンを製造した。生成された赤褐色の粉末を圧縮して制作されたペレットの電気伝導度は 5×10^{-3} S/cm であった。

【0016】実施例 4

0.1 ピロールと 0.1M p-クレゾールスルホネートの水溶液にステンレススチール動作電極およびステンレス網の負電極を使用してポリピロール-p-クレゾールスルホネート (PPy-PCS) を定電流方式により製造した。使用された電流密度は 1 mA/cm² であり、時間は 2 時間であった。生成されたポリピロールフィルムを電極から分離し、電気伝導度を測定した結果、73 S/cm であった。この物質の F T - I R を図 1 に示す。製造されたフィルムを純水で洗浄してから真空乾燥した後、熱分解特性と 125℃ で時間に従う電気伝導度の変

化を測定した。その結果を図3および図5に各々示す。

【0017】比較例1

実施例4のような条件で実施するが、電解質塩として0.1Mベンゼンスルホネートを使ってポリピロール-ベンゼンスルホネート(PPy-B S)を製造した。製造されたフィルムを純水で洗浄してから真空乾燥した後、熱分解特性を分析した。その結果を図2に示す。

【0018】比較例2

実施例4のような条件で実施するが、電解質塩として0.1Mトルエンスルホネートを使ってポリピロール-トルエンスルホネート(PPy-O T S)を製造した。製造されたフィルムを純水で洗浄してから真空乾燥した後、125℃で時間に従う電気伝導度の変化を測定した。その結果を図5に示す。

【0019】比較例3

実施例4のような条件で実施するが、電解質塩として0.1Mナフタレンスルホネートを使ってポリピロール-ナフタレンスルホネート(PPy-Na S)を製造した。製造されたフィルムを純水で洗浄してから真空乾燥した後、125℃で時間に従う電気伝導度の変化を測定した。その結果を図5に示す。

【0020】実施例5

実施例4のような方法により実施するが、0.1Mp-クレゾールスルホネートの代わりに0.1Mジメチルフェノールスルホネートを使ってポリピロール-ジメチルフェノールスルホネート(PPy-D M P S)を製造した。この電気伝導度は28S/cmであった。製造されたフィルムを純水で洗浄してから真空乾燥した後、熱分解特性と125℃で時間に従う電気伝導度の変化を測定した。その結果を図4および図5に各々示す。

【0021】実施例6

実施例4のような方法により実施するが、0.1Mp-クレゾールスルホネートの代わりに0.1M6-ヒドロキシナフタレンスルホネートを使って、ポリピロール-6-ヒドロキシナフタレンスルホネートを製造した。この化合物の電気伝導度は57S/cmであった。

【0022】実施例7

実施例4のような方法により実施するが、ピロールの代わりに0.1Mアニリンを使って重合し、1mA/cm²の電流密度で定電流方式によりポリアニリン-p-クレゾールスルホネートを製造した。生成されたフィルムの電気伝導度は62S/cmであり、元素分析の結果、塩素イオンは1%未満であることが示された。

【0023】実施例8

実施例5のような方法により実施するが、ピロールの代わりに0.1Mアニリンを使って重合し、1mA/cm²の電流密度で定電流方式によりポリアニリンを製造した。生成されたフィルムの電気伝導度は30S/cmであり、元素分析の結果、塩素イオンは1%未満であることが示された。

【0024】実施例9

実施例6のような方法により実施するが、ピロールの代わりに0.1Mアニリンを使って重合し、1mA/cm²の電流密度で定電流方式によりポリアニリンを製造した。生成されたフィルムの電気伝導度は55S/cmであり、元素分析の結果、塩素イオンは1%未満であることが示された。

【0025】実施例10

実施例4のような方法により実施するが、電解質として0.1Mp-クレゾールスルホネートと0.1Mトルエンスルホネートを共に使用してポリピロールを製造した。元素分析の結果、ドーパントはトルエンスルホネートとp-クレゾールスルホネートが殆ど同一量で混ざっていることが分かった。この化合物の電気伝導度は60S/cmであった。

【0026】実施例11

実施例5のような方法により実施するが、電解質として0.1Mトルエンスルホネートを共に使用し、ポリピロールを製造した。元素分析の結果、ドーパントはトルエンスルホネートとジメチルフェノールスルホネートが殆ど同一量で混ざっていることが分かった。この化合物の電気伝導度は44S/cmであった。

【0027】実施例12

実施例6のような方法により実施するが、電解質として0.1M6-ヒドロキシナフタレンスルホネートと0.1Mトルエンスルホネートを共に使用してポリピロールを製造した。元素分析の結果、ドーパントはトルエンスルホネートと6-ヒドロキシナフタレンスルホネートが殆ど同一量で混ざっていることが分かった。この化合物の電気伝導度は68S/cmであった。

【0028】

【発明の効果】本発明により、構造式(I)の陰イオンをドーパントとして使用して導電性高分子化合物を合成することにより、従来の導電性高分子化合物に比べ、熱的安定性をもっと優秀であるのは勿論、高温で電気伝導度の変化が少なくなり、電気伝導度が良好である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例4で製造されたポリピロール-p-クレゾールスルホネートのFT-IRスペクトルである。

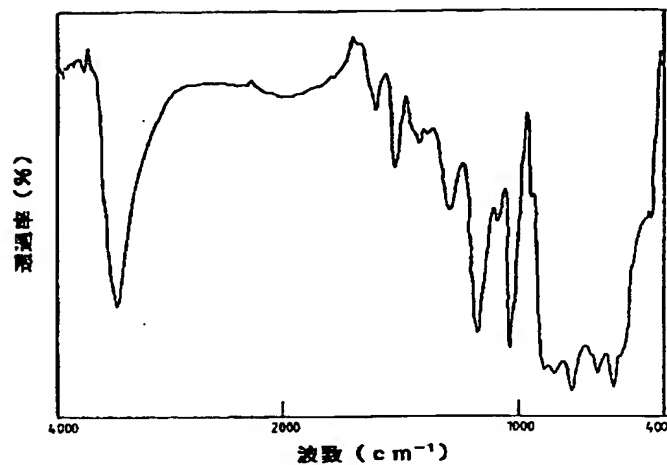
【図2】 比較例1で製造されたポリピロール-ベンゼンスルホネートの熱分解特性を示したグラフである。

【図3】 実施例4で製造されたポリピロール-p-クレゾールスルホネートの熱分解特性を示したグラフである。

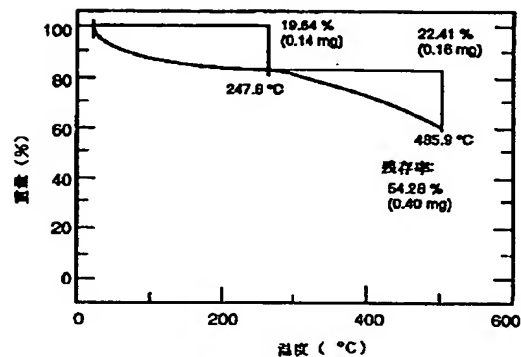
【図4】 実施例5で製造されたポリピロール-ジメチルフェノールスルホネートの熱分解特性を示したグラフである。

【図5】 実施例4、5と比較例2、3で製造されたポリピロールの125℃で時間に従う電気伝導度の変化を示したグラフである。

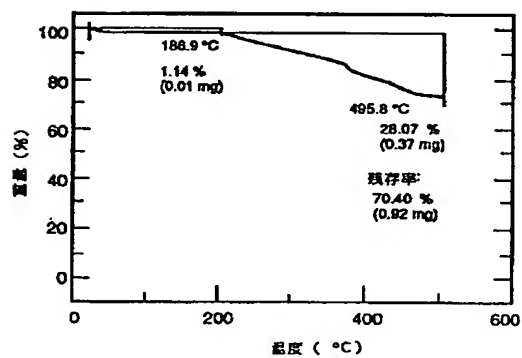
【図1】



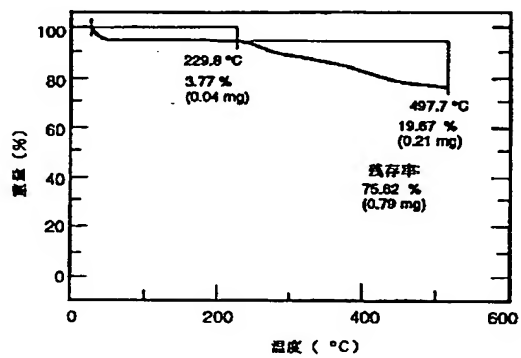
【図2】



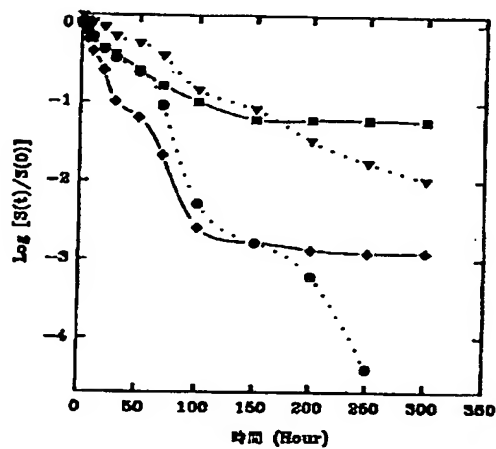
【図3】



【図4】



【図5】



- a) —■— : 実施例4 (PPy - PCS)
 b) —●— : 実施例5 (PPy - DMPS)
 c) -●-●- : 比較例2 (PPy - OTS)
 d) -▼-▼- : 比較例3 (PPy - NaS)

フロントページの続き

(72)発明者 シュボン・リー
大韓民国デジョンシ、ユソング、ドリョ
ン383-12番

(72)発明者 チャンジン・リー
大韓民国デジョンシ、スグ、ドマドン211
番 キュンナム・アパートメント101-
1008